

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297478

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl. H05B 33/22
H05B 33/14

(21)Application number : 10-114324

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1998

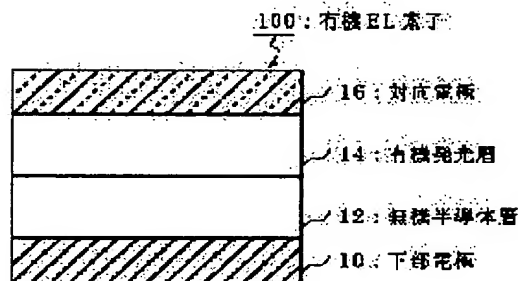
(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve light-emitting efficiency by including an amorphous or microcrystal material in an inorganic nondegenerate semiconductor layer, and imparting band gap energy larger than the band gap energy of an organic light-emitting layer.

SOLUTION: An organic EL element 100 has successively laminated structure of a lower electrode 10 as a first electrode layer, an inorganic nondegenerate semiconductor layer 12, an organic light-emitting layer 14 and a counter electrode 16 as a second electrode layer. Since the inorganic nondegenerate semiconductor layer 12 is formed of an amorphous or microcrystal material, the surface becomes flat. As a result, the light-emitting efficiency is improved since the generation of a leakage current caused by a recess/projection of the surface can be prevented. Band gap energy of the inorganic nondegenerate semiconductor layer 12 is desirably set to 2.7 to 6 eV. The inorganic nondegenerate semiconductor layer 12 is preferably mainly composed of oxide or oxide nitride containing one or more kinds of elements among Yb, Al, Ga, In, Zn, Cd, Mg, Si, Ta and Sb.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297478

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/22
33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22
33/14

Z
A

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-114324

(22) 出願日 平成10年(1998)4月9日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

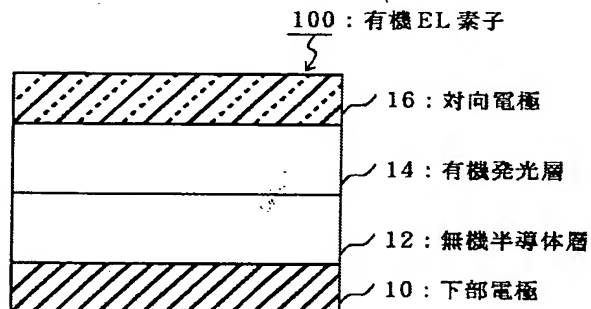
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率の向上させた有機EL素子の提供。

【解決手段】 下部電極10上に、無機非縮退半導体層12、有機発光層14および対向電極16を順序に形成した構造を有し、無機非縮退半導体層12を、バンドギャップエネルギーが2.9 eVの、非晶質材料のIn-Zn-Al-Oでもって形成してある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1電極層、無機非縮退半導体層、有機発光層を含む一層以上の有機層および第2電極層を順次に積層した構造を有し、

前記無機非縮退半導体層は、非晶質材料または微結晶材料を含み、かつ、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーを有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを2.7eV～6.0eVの範囲内の値としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、正孔伝導性としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、電子伝導性としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 請求項1～請求項4に記載のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、SbおよびZnの元素のうちのいずれかの元素含む酸化物または酸化窒化物を主成分としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、InおよびZn、In、ZnおよびAlAl、ZnおよびSi、In、ZnおよびSi、In、ZnおよびTi、In、ZnおよびSb、In、ZnおよびYb、In、ZnおよびTaの組み合わせのうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化窒化物としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 請求項1～請求項6のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を、 $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 請求項1～請求項7のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層中の局在準位の密度を、 10^{17} cm^{-3} 未満の値としたことを特徴とする有機エレクトロ

ルミネッセンス素子。

【請求項9】 請求項1～請求項8のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層が、Inを主成分として含む酸化物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」とも称する。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光源等に用いて好適な有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の有機EL素子の一例が、文献1：「特開平1-312873号公報」、文献2：「特開平2-207488号公報」、文献3：「特開平5-41285号公報」および文献4：「特開平6-119973号公報」にそれぞれ開示されている。これらの文献に開示の有機EL素子は、正孔注入層または電子注入層としての無機半導体層と有機発光層とを積層した構造を有している。そして、有機層よりも劣化の少ない無機半導体層を用いることにより、素子の寿命を向上させている。

【0003】また、文献1においては無機半導体層の材料として、例えば、非晶質の $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ で表されるII-V族やII-V族の非結晶質材料やCuI、CuS、GaAsおよびZnTeなどの結晶質材料が用いられている。また、文献3および文献4においては、無機半導体層の材料として、Cu、Oをはじめとする結晶質の酸化物半導体材料を用いる例が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の文献1および文献2に開示の有機EL素子において、CuIなどの結晶質の材料を用いた場合には、通常多結晶の無機半導体層が形成される。多結晶の無機半導体層の表面は、平坦性が悪く、50nm程度以上の凹凸がある。このため、多結晶の無機半導体層上に有機発光層の薄膜を形成した場合、無機半導体層の表面の凸部が、薄膜を突き抜けてしまう場合がある。その場合、無機半導体層と有機発光層上の電極とが短絡して、リーク電流が発生する。また、短絡しなくとも凸部に電界集中が発生するため、リーク電流が発生しやすい。このため、従来の有機EL素子には、発光効率が低下するという問題点があった。

【0005】なお、無機半導体層を形成する際には、有機発光層の耐熱温度よりも高い温度（200℃以上）となる。このため、有機発光層は、無機半導体層を形成した後形成される。

【0006】また、文献1および文献2に開示の有機EL素子において用いられている $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ の非晶質材料のエネルギーギャップは、2.6 eVよりも小さい。これに対して、アルミニウム錯体やスチルベン誘導体といった発光体を含む有機発光層のエネルギーギャップは、2.6 eVよりも大きい。その結果、有機発光層で生成された励起状態は、無機半導体層へエネルギー移動して失活しやすい。このため、有機EL素子の発光効率が低下するという問題があった。

【0007】また、非晶質材料として、シリコン系の材料($\alpha\text{-Si}$ 、 $\alpha\text{-SiC}$)を用いた場合、ダングリングボンドによる局所準位が、エネルギーバンドギャップ中に 10^{17}cm^{-3} 以上存在する。このため、たとえバンドギャップエネルギーが大きくても、この局在準位のため励起状態が失活する。このため、有機EL素子の発光効率が低下するという問題があった。

【0008】また、上述の文献3および文献4において用いられる Cu_2O などの酸化物半導体は結晶質である。 Cu_2O などの酸化物半導体は、高温で焼成されるため、通常多結晶となる。この場合も、文献1および文献2の場合と同様に、表面の凹凸のためにリーク電流が発生して、発光効率が低下するという問題点があった。

【0009】本発明は、上記の問題にかんがみてなされたものであり、発光効率の良い有機EL素子の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この目的の達成を図るため、本発明の有機EL素子によれば、第1電極層、無機非縮退半導体層、発光層を含む一層以上の有機層および第2電極層を順次に積層した構造を有し、無機非縮退半導体層は、非晶質性材料または微結晶材料を含み、かつ、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーを有することを特徴とする。

【0011】このように、この発明の有機EL素子によれば、無機非縮退半導体層が非晶質材料または微結晶材料を含む。その結果、無機非縮退半導体層の表面が平坦となる。その結果、表面の凹凸に起因するリーク電流の発生を防止を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

【0012】また、この発明の有機EL素子によれば、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きくした。その結果、有機発光層で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層へエネルギー移動して失活することの低減を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

【0013】また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを2.7 eV以上6 eV以下の範囲内の値とする

のが良い。前述したように、アルミニウム錯体やスチルベン誘導体を含む有機発光層のエネルギーギャップは、2.6 eVよりも大きい。このため、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを2.7 eV以上とすれば、励起状態の失活の低減を図ることができる。

【0014】また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、無機非縮退半導体層を、正孔伝導性とするのが良い。すなわち、無機非縮退半導体層は、正孔注入層として機能しても良い。

【0015】また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、無機非縮退半導体層を、電子伝導性とするのが良い。すなわち、無機非縮退半導体層は、電子注入層として機能しても良い。

【0016】また、この発明の実施にあたり、無機非縮退半導体層を、Ba(バリウム)、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Yb(イットルビウム)、Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、In(インジウム)、Li(リチウム)、Na(ナトリウム)、Cd(カドミウム)、Mg(マグネシウム)、Si(ケイ素)、Ta(タンタル)、Sb(アンチモン)およびZn(亜鉛)の元素うちのいずれか1つ以上の元素を含む酸化物または酸化窒化物を主成分とするが良い。

【0017】また、この発明の実施にあたり、無機非縮退半導体層を、InおよびZn、In、ZnおよびAl、Al、ZnおよびSb、In、ZnおよびYbならびにIn、ZnおよびTaの組み合わせの元素のうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化窒化物とするが良い。

【0018】また、この発明において、無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を、 $10^{19}\text{cm}^{-3}\sim 10^{12}\text{cm}^{-3}$ の範囲内の値とすると良い。このように、無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を低くすれば、無機半導体層が有機発光層中で生成した励起状態と相互作用をする可能性が低くなる。その結果、発光効率の低下を回避することができる。

【0019】また、この発明において、無機非縮退半導体層中の局在準位の密度を、 10^{17}cm^{-3} 未満とすると良い。このように、局在準位の密度を 10^{17}cm^{-3} 未満とすれば、この局在準位による励起状態の失活の低減を図ることができる。

【0020】また、この発明において、無機非縮退半導体層を、Inを主成分として含む酸化物を材料とすると良い。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面中、断面を表すハッチングを一部省

略する。

【0022】まず、図1を参照して、この実施の形態の有機EL素子100の構造について説明する。この有機EL素子100は、第1電極層としての下部電極10、無機非縮退半導体層12、有機発光層14および第2電極層としての対向電極16を順次に積層した構造を有する。

【0023】そして、この無機非縮退半導体層12は、非晶質材料または微結晶材料を含む。このように、無機非縮退半導体層12を非晶質材料または微結晶材料でもって形成すれば、その表面は平坦となる。その結果、表面の凹凸に起因するリーク電流の発生を防止することができる。このため、発光効率が向上する。なお、無機半導体の状態（例えば、非晶質状態や微結晶状態）は、例えば、X線解析法により検出することができる。

【0024】その上、この無機非縮退半導体層12は、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーを有する。具体的には、無機非縮退半導体層12のバンドギャップエネルギーを2.7 eV～6 eVの範囲内の値とすると良い。

【0025】このように、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを大きくすれば、有機発光層14で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層12へエネルギー移動して失活することを防ぐことができる。このため、発光効率が向上する。なお、バンドギャップエネルギーは、例えば、透過光の吸収端波長を測定することにより求めることができる。

【0026】また、無機非縮退半導体層12に正孔伝導性を持たせて、無機非縮退半導体層12を正孔注入層とすることができる。その場合、下部電極10を陽極とし、対向電極16を陰極とする。

【0027】また、無機非縮退半導体層12に電子伝導性を持たせて、無機非縮退半導体層12を電子注入層とすることもできる。その場合、下部電極10を陰極とし、対向電極16を陽極とする。

【0028】また、この発明の実施にあたり、無機非縮退半導体層12は、例えば、Yb（イッテルビウム）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Zn（亜鉛）、Cd（カドミウム）、Mg（マグネシウム）、Si（ケイ素）、Ta（タンタル）、Sb（アンチモン）およびZn（亜鉛）の元素うちのいずれか1つ以上の元素含む酸化物または酸化窒化物を主成分とすると良い。

【0029】具体的には、酸化物または酸化窒化物としては、例えば、InおよびZnの組み合わせ、Al、ZnおよびSbの組み合わせ、In、ZnおよびYbの組み合わせ、ならびに、In、ZnおよびTaの組み合わせの元素のうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化窒化物とすると良い。

【0030】また、この実施の形態では、無機非縮退半

導体層12中のキャリア濃度を、 $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とする。このように、キャリア濃度を低くすれば、発光効率の低下を回避することができる。

【0031】これに対して、キャリア濃度が高い無機半導体、例えばキャリア濃度が 10^{19} よりも高い縮退半導体を用いた場合、キャリアと、有機発光層で生成した励起状態とが相互作用して、発光効率を低下させてしまう。なお、キャリア濃度は、例えば、ホール効果を用いて測定することができる。

【0032】また、この実施の形態では、無機非縮退半導体層12中の局在準位の密度を、 10^{17} cm^{-3} 未満とする。このように、局在準位の密度を 10^{17} cm^{-3} 未満の値とすれば、この局在準位による励起状態の失活の低減を図ることができる。なお、局在準位の密度は、無機非縮退半導体の電流-電圧-静電容量の関係を調べることにより測定することができる。また、有機発光層は、正孔伝導性を有することが望ましい。

【0033】

20 【実施例】[実施例1] 次に、この発明の実施例1について説明する。実施例1の有機EL素子では、下部電極を透明電極とした。実施例1の有機EL素子を製造するにあたっては、まず、厚さ1mm、25mm×75mmのガラス基板上に、100nmの厚さのITO膜を製膜する。このガラス基板とITO膜とを併せて基板とする。続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄する。更に、基板を N_2 （窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いて30分間洗浄した。実施例1では、この下部電極を陽極と

30 する。
【0034】次に、この基板を日本真空社製の蒸着・スパッタ装置のチャンバに設置した。そして、ITO膜上に無機非縮退半導体層をスパッタリング（ICNS）にて製膜した。このスパッタリングにあたっては、In ZrO_2 、ZnOおよびAl ZrO_2 の焼結体をターゲットとした。ただし、In、ZnおよびAlに対するInの原子数比を一例として0.6とした。また、In、ZnおよびAlに対するAlの原子数比を一例として0.1とした。

40 【0035】また、スパッタリングにあたっては、チャンバ中に、アルゴンガスと酸素ガスを、（アルゴンガス）／（酸素ガス）の体積比が2.0となるように導入した。そして、スパッタリングにあたっての条件は、チャンバの真空度を $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、出力を50W、RF周波数を13.56MHz、カソード印加電圧を400Vとした。

50 【0036】実施例1では、無機非縮退半導体層として、In-Zn-Al-Oからなる酸化物層を200nmの厚さに蒸着した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0037】続いて、無機非縮退半導体層上に、有機発光層として、電子輸送性の有機化合物である8-ヒドロキシキノリンAl錯体(Alq錯体)を抵抗加熱により60nmの厚さに蒸着した。

【0038】さらに、有機発光層上に、対向電極として、Al:Li合金を抵抗加熱により200nmの厚さに蒸着した。実施例1では、この対向電極を陰極とする。以上の工程を経て、実施例1の有機EL素子を形成した。

【0039】実施例1における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、2.9eVであった。バンドギャップエネルギーの測定にあたっては、無機非縮退半導体層を構成する酸化物の透過スペクトルを測定し、その吸収端の波長に相当するエネルギーを求めた。

【0040】また、無機非縮退半導体層の比抵抗を測定したところ、 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層をX線回折で測定したところ、無機非縮退半導体層の状態は非晶質であった。

【0041】そして、下部電極と対向電極との間に6Vの電圧を印加して、素子を定電圧駆動した。このときの初期輝度は、 100 cd/m^2 であり、発光効率は 1.2 lm/W であった。また、7.5Vの電圧を印加した駆動したときの初期輝度は、 170 cd/m^2 であった。そして、半減寿命は、750時間であった。なお、半減寿命とは、輝度が、初期輝度の半値になるまでに要する時間をいう。

【0042】[実施例2]次に、この発明の実施例2について説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例2においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Si-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0043】スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびSiに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびSiに対するSiの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

【0044】実施例2における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、2.9eVであった。また、比抵抗は、 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.2 lm/W であった。また、半減寿命は、800時間であった。

【0045】[実施例3]次に、この発明の実施例3について説明する。実施例3の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例3に

おいては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Mg-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0046】スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびMgに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびMgに対するMgの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

【0047】実施例3における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.0eVであった。また、比抵抗は、 $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結晶(マイクロクリスタル)であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.5 lm/W であった。また、半減寿命は、1200時間であった。

【0048】[実施例4]次に、この発明の実施例4について説明する。実施例4の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例4においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Yb-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0049】スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびYbに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびYbに対するYbの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

【0050】実施例4における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.1eVであった。また、比抵抗は、 $3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.0 lm/W であった。また、半減寿命は、650時間であった。

【0051】[実施例5]次に、この発明の実施例5について説明する。実施例5の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例5においては、無機非縮退半導体層として、 In-Ga-Si-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0052】スパッタリングにあたっては、In、GaおよびSiに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、GaおよびSiに対するSiの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同

一条件とした。

【0053】実施例5における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.0 eVであった。また、比抵抗は、 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結晶であった。そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は0.9 lm/Wであった。また、半減寿命は、700時間であった。

【0054】【実施例6】次に、この発明の実施例6について説明する。実施例6の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例6においては、無機非縮退半導体層として、 In-Ga-Al-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0055】スパッタリングにあたっては、In、GaおよびAlに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、GaおよびAlに対するAlの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

【0056】実施例6における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、2.9 eVであった。また、比抵抗は、 $1 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結晶であった。そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1.3 lm/Wであった。また、半減寿命は、720時間であった。

【0057】【実施例7】次に、この発明の実施例2について説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例2においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Ta-O からなる酸化物の層をスパッタリング形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0058】スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびTaに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびTaに対するTaの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

【0059】実施例7における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、22.8 eVであった。また、比抵抗は、 $7 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1.2 lm/Wであった。また、半減寿命は、450時間であった。

【0060】【実施例8】次に、この発明の実施例8について説明する。実施例8の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例8に

においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Si-O-N からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0061】実施例8における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.1 eVであった。また、比抵抗は、 $7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1.4 lm/Wであった。また、半減寿命は、2000時間であった。

【0062】【実施例9】次に、この発明の実施例9について説明する。実施例9の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例9においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Al-O-N からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0063】実施例9における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.1 eVであった。また、比抵抗は、 $8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1.6 lm/Wであった。また、半減寿命は、1500時間であった。

【0064】【実施例10】次に、この発明の実施例10について説明する。実施例10の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例10においては、対向電極を、Al:Liの代わりに、Alで形成した。Alは、仕事関数が4.0 eV以上あるので、耐久性が高い。

【0065】また、実施例10においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Ba-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびBaに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびBaに対するBaの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。また、スパッタリングの出力を20 Wとした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

【0066】実施例10における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.0 eVであった。また、比抵抗は、 $4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は2.1 lm/Wであった。また、半減寿命は、3200時間であった。

【0067】【実施例11】次に、この発明の実施例11について説明する。実施例11の有機EL素子の構造

10

20

30

40

50

は、実施例10の素子の構造と同様である。ただし、実施例11においては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-Sr-Oからなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

【0068】スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびSrに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびSrに対するSrの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同*10

*一条件とした。

【0069】実施例11における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、2.8eVであった。また、比抵抗は、 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は2.4lm/Wであった。また、半減寿命は、4000時間であった。

【0070】

【表1】

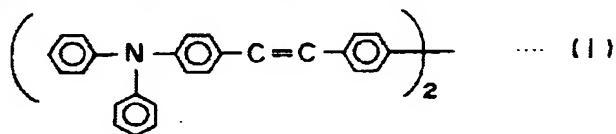
実施例	酸化物	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	バンドギャップ (eV)	状態	効率 (lm/w)	半減寿命 (時間)
1	In-Zn-Al-O	1×10	2.9	非晶質	1.2	750
2	In-Zn-Si-O	1×10^2	2.9	非晶質	1.2	800
3	In-Zn-Mg-O	2×10	3.0	微結晶	1.5	1200
4	In-Zn-Yb-O	3×10^{-1}	3.1	非晶質	1.0	650
5	In-Ga-Si-O	3×10^{-1}	3.0	微結晶	0.9	700
6	In-Ga-Al-O	1×10	2.9	微結晶	1.3	720
7	In-Zn-Ta-O	7×10	2.8	非晶質	1.2	450
8	In-Zn-Si-O-N	7×10^3	3.1	非晶質	1.4	2000
9	In-Zn-Al-O-N	8×10^2	3.1	非晶質	1.6	1500
10	In-Zn-Ba-O	4×10^{-2}	3.0	非晶質	2.1	3200
11	In-Zn-Sr-O	3×10^{-2}	2.8	非晶質	2.4	4000

【0071】【実施例12】次に、この発明の実施例12について説明する。実施例12の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例12においては、有機発光層として、下記の(1)式※

※に示すPAVBiを用いた。このPAVBiは、正孔伝導性を有する。

【0072】

【化1】



【0073】そして、印加電圧5Vで定電圧駆動したときの初期輝度は 210 cd/m^2 であり、発光効率は 2.3 lm/W であった。また、半減寿命は、1300時間であった。また、発光光の色は、青緑色であった。

【0074】なお、従来は、PAVBiの有機発光層と、オキサジアゾール誘導体の電子注入層とを組み合わせ用いた例が知られている。この組み合わせでは、発光効率は高くなるが、寿命が50時間と極めて短い。

【0075】(参考例)次に、この発明の参考例について説明する。参考例の有機EL素子の構造は、実施例12の素子の構造と同様である。ただし、参考例においては、無機非縮退半導体層としてのIn-Zn-Si-O

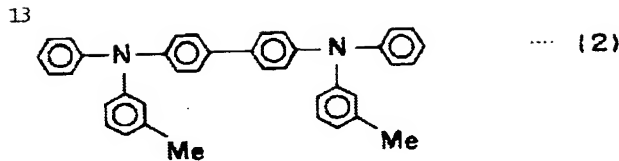
を除去している。

【0076】そして、5Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 180 cd/m^2 であり、発光効率は 2.0 lm/W であった。また、半減寿命は、800時間であった。

【0077】(比較例1)次に、比較例1について説明する。比較例1の有機EL素子の構造は、実施例1の構造と同様である。ただし、比較例1では、無機非縮退半導体層の代わりに、有機正孔注入材である下記の(2)式に示すTPDを用いた。

【0078】

【化2】



【0079】そして、6.5Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 130 cd/m^2 であったが、半減寿命はわずか120時間であった。

【0080】（比較例2）次に、比較例2について説明する。比較例2の有機EL素子の構造は、実施例1の構造と同様である。ただし、比較例1では、無機非縮退半導体層として、正孔伝導性のマイクロクリスタルSi（P- $\mu\text{C-Si}$ ）層を、プラズマCVD法により、厚さ30nmで製膜した。

【0081】製膜にあたっては、プラズマCVD装置を用いて、RF出力を800W、基板温度を300℃、圧力を20mTorrとし、導入ガスとして $\text{SiH}_4/\text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ （6000ppm）を導入した。

【0082】比較例2における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、2.3eVであった。また、比抵抗は、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。そして、6Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 120 cd/m^2 であり、輝度は 10 cd/m^2 であり、発光効率はわずか0.2lm/Wであった。また、半減寿命はわずか10時間であった。

【0083】比較例1および比較例2と、実施例1とを比較すると、無機半導体は、正孔伝導に対する安定性が、有機化合物に比べてはるかに高いことが分かる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きな無機非縮退半導体層は、電子障壁性を有し、かつ、正孔伝導に対する安定性が高いことが分かる。

【0084】（比較例3）次に、比較例3について説明する。比較例3の有機EL素子の構造は、実施例1の構造と同様である。ただし、比較例3では、無機非縮退半*

* 導体層として、 InZnO を用いている。 InZnO のキャリア濃度は、 10^{20} cm^{-3} である。また、比抵抗は、 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と小さい。

【0085】そして、6Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は、わずか0.25lm/Wであった。発光効率が低い理由は、無機非縮退半導体層のキャリア濃度が高いためであると考えられる。

【0086】

【発明の効果】以上、詳細に説明した様に、この発明によれば、無機非縮退半導体層を非晶質材料または微結晶材料でもって形成したので、表面の凹凸に起因するリーク電流の発生を防止を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

【0087】また、この発明によれば、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きくした。その結果、有機発光層で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層へエネルギー移動して失活することの低減を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の第1の実施の形態の説明に供する断面図である。

【符号の説明】

- 10 第1電極層、下部電極
- 12 無機非縮退半導体層
- 14 有機発光層
- 16 第2電極層、対向電極
- 100 有機EL素子

【図1】

